

氏 名	みずばやし まい 水林 舞
学 位 の 種 類	博 士 (工学)
学 位 記 番 号	富理工博甲第 136 号
学位授与年月日	平成 30 年 3 月 23 日
専 攻 名	ナノ新機能物質科学専攻
学位授与の要件	富山大学学位規則第 3 条第 3 項該当
学 位 論 文 題 目	亜鉛ダイキャスト用硬質保護膜の開発
論 文 審 査 委 員 (委員長)	砂田 聡 高辻 則夫 才川 清二 松田 健二 李 昇原 池野 進 野瀬 正照

学位論文の要旨

学位論文題名：亜鉛ダイカスト用硬質保護膜の開発

(Development of hard protecting film for zinc die casting)

富山大学大学院理工学教育部博士課程

ナノ新機能物質科学専攻

水林 舞

論文要旨

ダイカストはアルミニウム，マグネシウム，亜鉛，銅などの溶融合金を精密な金型の中に圧入し，高精度で鋳肌の優れた鋳物を短時間にハイサイクルで生産する鋳造技術として，産業の発展とともに拡大してきた。ダイカストの鋳造条件は他の鋳造方法と比較し高圧かつ高速射出のため，金型表面には過酷な鋳造条件に耐えうる耐溶損性，耐磨耗性，耐ヒートチェック性などが要求され，金型寿命を向上させるための技術開発が進められている。近年ダイカストにおいても薄肉化や複雑形状鋳物への展開が進められている中，鋳物内部のブローホールの発生のほか，鋳物表面のふくれや湯じわ，湯境などの欠陥や，金型表面の焼付きの課題の対策として金型温度を上げることが有効であることはよく知られている。一方，金型温度を上昇させることは，金型の焼付きを促進させることになり，溶湯の急冷が抑制されるため凝固が遅延し湯回りがよくなり，ばりの発生や溶損など金型破損を引起す要因になることから，金型表面への焼付きは実操業において未だ大きな課題となっている。更に焼付きが進行すると鋳物の肌荒れが深刻になり鋳物側に欠肉が発生するため，定期的にアルカリ溶液或いは酸による金型洗浄が行われるが，これらの溶剤による金型洗浄は金型自体に損傷を与え，金型寿命を短くする要因にもなっている。

本研究では，亜鉛ダイカストの焼付きによって亜鉛付着を引き起こす因子を明らかにし，従来の金型に適用されている窒化処理の代替技術として，硬質保護膜としてアモルファス炭素膜（a-C 膜）を開発する。窒化処理金型と a-C 膜を成膜した金型の特性について比較し，a-C 膜が亜鉛付着を抑制するメカニズムについて探索した。

第 1 章では，非鉄金属におけるダイカストの課題を挙げるとともに，亜鉛ダイカストの現状の課題を明らかにした。

第 2 章では，亜鉛合金ダイカストにおける焼付きの原因と進展メカニズムを

明らかにするため、従来技術である窒化型を用いてダイカスト試験を行い、亜鉛付着の物理的及び化学的原因について、比較的低温の環境下での界面反応物の生成に着目し、亜鉛付着箇所の全域に Al, Zn, Fe からなる薄膜酸化層を透過型電子顕微鏡 (TEM) にて確認した。更に、金型内の溶湯の湯流れ解析を行い金型表面温度が上昇する箇所を予測し、ダイカスト工程で発生する二重乗り（急冷凝固によって生成したせん断剥離層）の発生箇所と亜鉛付着箇所の相関性を確認した。走査型電子顕微鏡 (SEM) による鋳物の断面観察の結果、金型低温部では二重乗りが発生していることから、亜鉛付着を抑制する対策として、亜鉛合金から金型材料への Al の拡散を抑止し界面の酸化層の生成を防ぐとともに、急冷凝固箇所を防ぐことが有効であると考えられた。

第 3 章では、亜鉛付着を抑制するための保護膜として CrN などの幾つかの候補品について初期亜鉛付着量の比較を行い、a-C 膜が最も効果があることがわかった。a-C 膜は低摩擦係数、高硬度、化学的安定性といった潤滑性材料として優れた特性、更に酸素や窒素などのガスバリア性を持つ。二次イオン質量分析法 (SIMS) による拡散元素の定量評価を行い、a-C 膜の耐酸化性を確認した。更に界面反応層の観察及び反応生成物について TEM による構造解析を行い、a-C 膜では亜鉛酸化物が付着するもののそれらの密着力が弱い為定期的に自浄作用が働き、一定量以上の亜鉛付着が進行しないメカニズムを解明した。

第 4 章では、a-C 膜の亜鉛付着抑制効果を持続する要因として金型断熱効果に着目し探索した。調査結果から、窒化型に比べて a-C 膜型は金型温度が低く、その原因として a-C 膜上に形成される亜鉛酸化物は密着力が弱く自然剥離によって自浄する際に、亜鉛酸化物中に空洞が形成され断熱効果を助長していることが示唆された。a-C 膜型では急冷凝固が抑制されているため、二重乗りが形成されないことが実証された。

第 5 章では、窒化型と a-C 膜型を用いて実操業上の生産効率を調査するため、金型の耐久性、鋳物品質、最終製品としての不良率を比較した。更に亜鉛付着を抑制したことに起因する金型洗浄回数の低減効果について、a-C 膜型金型耐久性の視点も交えて考察した。亜鉛付着及び抑制メカニズムを模式図にて整理し、a-C 膜は従来技術である窒化型と比較し、金型寿命、鋳物品質、ダイカストマシンの生産効率の観点に優れている技術であることを実証した。

第 6 章では、本論文の結論として、第 5 章までの研究成果を総括する。

[別 紙]

学位論文題名：亜鉛ダイカスト用硬質保護膜の開発
(Development of hard protecting film for zinc die casting)

富山大学大学院理工学教育部博士課程

ナノ新機能物質科学専攻

学位申請者： 水 林 舞

主査： 砂 田 聡

審査結果要旨：

本研究では、亜鉛ダイカストの焼付きによって亜鉛付着を引き起こす因子を明らかにして、メカニズムの提案をするとともに、従来の金型に適用されている窒化処理に代わる新しい硬質保護膜の提案と、その新規の硬質膜が亜鉛付着を抑制するメカニズムについて調査して、実操業での展開と改善事例を得た。

第 1 章では、非鉄金属におけるダイカストの課題を挙げるとともに、亜鉛ダイカストの現状の課題を明らかにした。

第 2 章では、亜鉛合金ダイカストにおける焼付きの原因と進展のメカニズムを明らかにするため、実際に窒化処理金型を用いてダイカスト試験を行い、ショット数と亜鉛付着量の関係を非接触表面形状測定器を用いて経時的変化を調査するとともに、アルミ合金ダイカストに対して、亜鉛合金の溶湯温度は低い場合、比較的低温での反応に着目して、ダイカスト試験後の金型の表面から内部にかけて生成した界面反応層の特定を透過型電子顕微鏡を用いて行った。更に、金型内の溶湯の湯流れ解析により金型表面温度が上昇する箇所を予測し、ダイカスト工程で発生する、いわゆる「二重乗り」の鑄造欠陥箇所と亜鉛付着箇所の相関性を確認した。その結果、①ダイカスト試験では、焼付き箇所である金型鋼材と亜鉛合金界面全域に Al と Fe の相互拡散に起因すると考えられる膜厚 10nm～20nm の非晶質酸化物を含む結晶性の薄膜酸化層を形成していたことを見出した。つまり ZDC1 合金から金型への Al の拡散を抑制し、界面の酸化層の生成を防ぐことが亜鉛付着対策に有効と考えられた。②一般に亜鉛合金溶湯のように動粘性係数が比較的小さい熔融金属は慣性力の影響が大きいと考えられることから、湯先が金型表面を薄層状に這う湯流れ箇所が頻繁に発生し、二重乗り欠陥を誘発するとされている。本実験においてもこの二重乗り発生箇所と焼付き発生箇所がほぼ一致することが確認することに成功したことから、ダイカスト工程の鑄造欠陥である二重乗りの薄膜層の剥離が金型の亜鉛付着を引き起こす要因の 1 つであることを新たに見出した。以上のことから、ダイカスト金型表面の酸化及び薄膜酸化層の生成を抑制して、鑄物表面の二重乗り生成を防ぐために金型の急冷凝固を抑制することを、亜鉛付着防止法として提案した。

第 3 章では、亜鉛付着を抑制するための硬質保護膜として a-C 膜を提案し、

その有効性を明らかにするため、ダイカスト試験後の窒化金型と、低摩擦係数、高硬度、化学的安定性といった潤滑性材料として優れた特性、酸素や窒素などのガスバリア性を持っている a-C 膜を適用した金型の特性を比較して以下の事を確認した. ①a-C 膜を持つ金型は窒化金型よりも亜鉛付着の成長を抑制できる. ②SIMS による測定結果より, μ a-C 膜金型は O や Al の拡散を抑制した. ③a-C 膜金型では界面反応層の生成物は ZnO のみであり, 窒化金型の界面で観察された Fe 系や Al 系酸化物は確認されなかった。以上の結果に加えて, a-C 膜の亜鉛付着抑制効果は持続性と自浄作用を持つことも明らかにした。

第 4 章では, a-C 膜をもつ金型において, 亜鉛付着を抑制する効果が持続する原因を調査した. その結果, a-C 膜表面は酸化されにくく, 薄膜酸化層を形成にしないこと, a-C 膜が断熱効果も持つことに加えて, 低摩擦係数であることが亜鉛付着を抑制する主たる要因であることを解明した。

第 5 章では, 実製品用金型に窒化処理と a-C 膜を適用した金型を用いて実操業上の生産効率を検証した. その結果, ①a-C 膜の低摩擦の理由として, a-C 膜自体が硬く, 非晶質であるが故に膜表面が平滑であることが示唆され, ダイカスト casting 金型温度に加熱しても a-C 膜の構造は維持される. ②a-C 膜をもつ金型はダイカスト実操業において剥離やチッピングが発生せず, アルカリ洗浄液による定期洗浄を併用しても, 鋳肌の優れた鋳物を生産できることに加え, 窒化金型に比較して洗浄せずに長時間使用することができ, ダイカストマシン停止時間が約 6 分の 1 に短縮された. ③さらにめっきふくれ不良率は, a-C 膜をもつ金型では 0.4% に低減された. ④これらの総合的な結果として a-C 膜を持つ金型が金型寿命, 鋳物品質とダイカストマシンの生産効率を改善することを実証した。

第 6 章では 2 章から 5 章までの実験結果及び考察について総括した。

以上の結果から, 亜鉛ダイカスト金型における金型への亜鉛付着のメカニズムを解明して提案するとともに, その提案された付着機構から, 対策として新たに a-C 膜を提案した。そして a-C 膜をもつ金型は, 従来技術である窒化金型と比較し, 金型寿命, 鋳物の品質に加えて, ダイカストマシンの生産効率という実操業上の観点においても優れている事を多角的に実証し, 他の摺動を伴う製品への展開の可能性についても示唆した。